





## PHOTOMETRIC DEVICE

**Patent number:** JP5196565  
**Publication date:** 1993-08-06  
**Inventor:** ANTONI SHII GIRUBII; UIRIAMU DABURIYUU  
 KAASON  
**Applicant:** MILLIPORE CORP  
**Classification:**  
 - international: **G01N21/05; G02B6/032; G01N30/74; G01N21/03;  
 G02B6/02; G01N30/00; (IPC1-7): G01N21/05;  
 G01N30/74**  
 - european: **G01N21/05; G02B6/20**  
**Application number:** JP19920209508 19920715  
**Priority number(s):** US19910731677 19910717

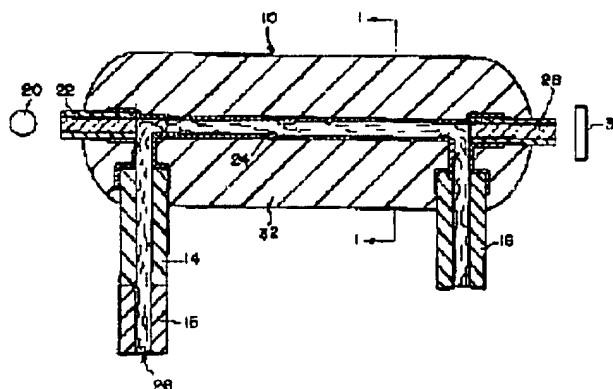
### Also published as:

 EP0523680 (A2)  
 US5184192 (A1)  
 EP0523680 (A3)  
 EP0523680 (B1)

### Abstract of JP5196565

**PURPOSE:** To obtain an improved liquid flow cell having a small cross-sectional area and guiding light along its longitudinal axial line and having a long passage restricted by a liquid sample.

**CONSTITUTION:** The light from a light source 20 enters an inlet optical fiber 22 to axially go toward the interior of the drilled hole 24 through which a sample liquid 26 flows of a photocell 10. The light is guided through the boundary between the liquid 26 and a layer 12 by total reflection and passes through an outlet optical fiber 28 so as to be measured by a detector 30 to issue from the photocell 10. A cell body part 32 obtains mechanical strength and seal for a liquid inlet section 14 and a fluid outlet section 18 as well as the inlet optical fiber 22 and the outlet optical fiber 28.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-196565

(43) 公開日 平成5年(1993)8月6日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/05		7370-2 J		
30/74		A 8506-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 5 頁)

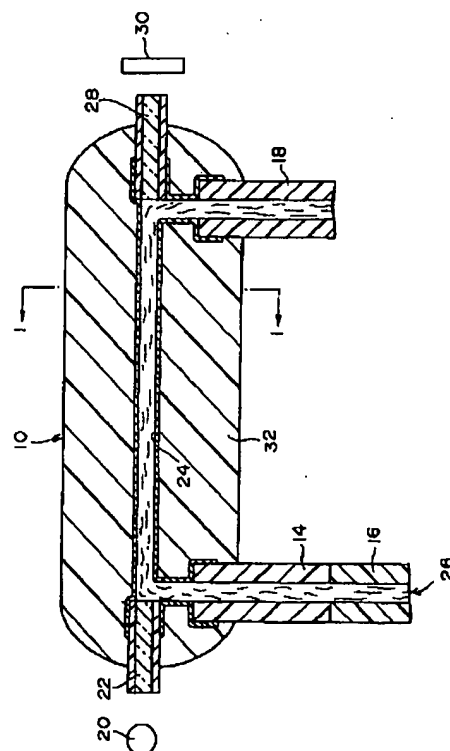
(21) 出願番号	特願平4-209508	(71) 出願人	390019585 ミリポア・コーポレイション MILLIPORE CORPORATION アメリカ合衆国01730マサチューセッツ州 ベドフォード、アシュビー・ロード80
(22) 出願日	平成4年(1992)7月15日	(72) 発明者	アントニ・シー・ギルビー アメリカ合衆国マサチューセッツ州フォク スボロ、プロスペクト・ストリート18
(31) 優先権主張番号	7 3 1 6 7 7	(72) 発明者	ウィリアム・ダブリュー・カーソン アメリカ合衆国マサチューセッツ州ホプキ ントン、スコーフールド・ロード14
(32) 優先日	1991年7月17日	(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 測光装置

(57) 【要約】

【目的】 断面積が小さく且つ光がその長手方向の軸線に沿って案内され且つ液体サンプルに拘束される通路の長い、改良された液体流れセルを提供すること。

【構成】 光源20からの光は入口光ファイバー22に入り、次いでフォトセル10の、サンプル流れ26が流動する穿孔24内部へと軸方向に差し向けられる。光は全反射によって液体26及び層12間の境界を案内され、検出器30によって測定されるべく出口光ファイバー28を通してフォトセル10を出る。セル胴部32が、流体入口セクション14及び流体出口セクション18ととして、入口光ファイバー22及び出口光ファイバー28のための機械的強度及びシールを提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体サンプルを収納しこの液体サンプルを光に露呈させるためのフローセルであって、水の屈折率よりも小さい屈折率を有するアモルファスフルオロポリマーから構成された円筒な内壁を具備する導管を含み、前記アモルファスフルオロポリマーが少なくとも光の波長と同程度の肉厚を有し従って、前記導管に水が充填された場合に可視光及び紫外線が、全反射により導管の軸方向に沿って実質的に損失無く伝達され得る前記フローセル。

【請求項2】 導管は円筒状である請求項1に記載のフローセル。

【請求項3】 導管の内径は約0.01mm及び1.0mmの間である請求項1に記載のフローセル。

【請求項4】 フローセル内部に軸方向に光を導入させるための手段と、前記フローセルからの軸方向の光を検出するための手段と、前記フローセル内部に液体サンプルを導入するための手段とを含む請求項1に記載のフローセルを含む測光分析システム。

【請求項5】 液体サンプルは液体クロマトグラフィーコラムから導入される請求項3に記載の測光分析システム。

【請求項6】 液体サンプルの導入流れは電気泳動力によって生じる請求項3に記載の測光分析システム。

【請求項7】 請求項1に記載のフォトセルを作製するための方法であって、溶解性材料から成る中空のチューブを流路の啓上に形成する段階と、該流路の一部分の軸に隣り合って且つ整列状態で入口光ファイバー及び出口光ファイバーを位置決めする段階と、非溶解性材料からなる接続チューブを前記溶解性材料から成る中空のチューブと合致状態に位置決めする段階と、前記溶解性材料から成る中空のチューブと前記入口光ファイバー及び出口光ファイバーの前記溶解性材料から成る中空のチューブに隣り合う端部と前記非溶解性材料からなる接続チューブの前記溶解性材料から成る中空のチューブに隣り合う端部とを、水の屈折率よりも小さい屈折率を有するフルオロポリマーによってコーティングする段階と、フルオロポリマーによってコーティングされた前記各部分を非溶解性マトリックス内に包納する段階と、前記非溶解性材料からなる接続チューブを通して溶液を送通しそれによって前記溶解性材料から成る中空のチューブを溶解させ、前記フルオロポリマーを前記入口光学繊維及び出口光学繊維間に於て露呈させそこに前記フォ

トセルの内面を形成させるための段階とを包含する前記請求項1に記載のフォトセルを作製するための方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は溶液中の少量のサンプルをスペクトル分析するための測光装置に関する。本装置には、液体クロマトグラフィー或は毛細管電気泳動に係る水溶液のために特に好適な、光学的処理量の大きい、通路長が長く且つ断面の小さいフローセルが含まれる。

【0002】

【従来技術】サンプルを通る光学的通路長が長い場合には、溶液中の低濃度の分析物をスペクトル分析に於てより高い感度で検出し得ることは周知である。しばしばそうであるように、サンプル量が限定されている場合には最適セルの断面積は小さい。しかしながら、良好な信号対雑音比を維持するためにはサンプルに十分な量の光を通す必要がある。これらの2つの条件はサンプル溶液が、断面積が小さく且つその軸方向に沿って光学的通路が設けられた毛細管を通して流動する場合に満たされる。光学的処理量の増大は、光が、光ファイバーに沿って案内されるようにして毛細管に沿って案内される場合に達成される。毛細管に沿って光を案内可能とさせるための方法は2つある。第1は、液体及び毛細管壁間の境界での全反射によるものであり、そして第2は毛細管の外径部及び周囲空気間での全反射によるものである。何れの場合にも、管材料は関係する波長範囲に渡り透明とされるべきである。光が液体サンプルに対して拘束されることから前記第1の方法が好ましいが、この方法には、液体サンプルの屈折率が管材料のそれよりも著しく大きくなくてはならないと言う重大な制約が存在する。そうでない場合に光は液体を出て管壁に入り込んでしまう。米国特許第3814497号では高屈折率の塩素化有機液体とシリカチューブとが使用され、可視光線波長及び近赤外線波長に於ける効率的な光学的伝導が実証され、また米国特許第3770350号に於ては鋭敏なセルが示された。x. x i アンド E. S. Yeung, Anal. Chem. 1990, 62 の1580ページには、シリカチューブを使用しての毛細液体クロマトグラフィーに於ける鋭敏な吸光度検出が記載される。大抵の高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、毛細管液体クロマトグラフィー、そして毛細管電気泳動 (CE) による分離は水性媒体中で為される。溶解シリカは良好なサンプル適合性を200nm以下の波長に対する光学的透明性と結合させるための唯一の既存の毛細管材料であるが、可視スペクトルから紫外線 (UV) スペクトルにかけての水の屈折率の範囲は溶解シリカのそれよりも小さい。例えば、ナトリウムDライン、589nmの波長では水及び溶解シリカの屈折率は夫々1.333及び1.458である。両屈折率は紫外線方向に対して上昇

3

する。254 nmの波長では前記各屈折率は1.374及び1.505である。斯くして、大抵の液体クロマトグラフィー或は毛細管電気泳動への適用に対し所望の感度水準を達成するためには、光を液体中で熔融シリカ製の毛細管に沿って案内することは出来ない。テフロンPFAの可視光線での屈折率は1.34から1.35である。テフロンフルオロポリマーチューブ(FEP、PFA或はPTFE)が、米国特許第4009382号に示されるように光を伝達するために高屈折率の水溶性塩溶液と共に使用され、また米国特許第3954341号に示されるように色彩計セルとして使用されて来ている。屈折率を高めるための溶質の追加は、多くのクロマトグラフィー或は電気泳動による分離に於ては所望されざることである。軸方向発光式検出器のセルでの従来からのテフロン材料の使用には更に深刻な欠点、即ち、より短い紫外線波長に対してはその部分的結晶化によって光が散乱され透明度が低くなり、200 nmまで及びそれ以下の波長の紫外線の測定は不可能であると言う欠点がある。毛細管に沿って光を案内するための前記第2の方法は、屈折率及び紫外線透明度に関して先に議論された制限を克服するものである。長い毛細管セルが熔融シリカから作製された。この毛細管セルでは光は熔融シリカ製のチューブの外径部及び空気間の境界位置を案内された。シリカ及び空気間の屈折率の差が大きいことから、この方法はシリカの外径部が清浄且つ円滑である限りに於て大開口数で光を案内する上で極めて有効である。残念なことに、光は殆どの時間毛細管壁に有り、サンプルの内腔の通過は断続的となる。従って、光学的通路長の分析目的のために有効となるのはその一部分に過ぎない。光がチューブの外径部と空気との界面位置を案内される場合、光の大部分はサンプルと接触することのない螺旋通路に沿って案内され得る。こうした光は測定に雑音を追加するだけであり、それによって検出器の感度は一層低下する。透明なチューブの外壁及び空気間の界面位置で光を案内する例は米国特許第4477186号に記載される。従って、水溶液中の低濃度及び少量の分析物をスペクトル分析するために現在入手可能な通路長の長いセルは全て、大きな欠点及び制限を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 解決しようとする課題は、断面積が小さく且つ光がその長手方向の軸線に沿って案内され且つ液体サンプルに拘束される通路の長い、改良された液体流れセルを提供することである。そうしたセルは逆相高速液体クロマトグラフィー、毛細管液体クロマトグラフィー或は毛細管電気泳動に共通する水或は水溶液中の少量の溶質と共に良好に作用するべきである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、液体を充填したチューブ或は毛細管の軸方向に沿って、そうし

4

たチューブの壁材料とは無関係に光を案内可能となる。チューブの内面はテフロンAFとして識別される等級のアモルファスフルオロポリマーの薄層でコーティングされる。これらのポリマーは独特の特性、即ち、可視光における1.29もの低い屈折率と結晶化を生じないことによってもたらされる従来からのポリマー材料よりもはるかに優れた紫外線透過特性との組み合わせ特性を有している。現在、テフロンAFは極めて高価であり且つチューブ形態に於ては入手し得ない。しかしながら本発明によって、そうしたチューブをテフロンAFの薄層、即ち全反射光の消えやすい波を含むに十分な数波長分或はそれ以上の厚さのフルオロポリマーから成る円滑な内側穿孔をもって創出し得ることが見出された。設計上の融通性の多くを残しつつ種々のチューブ基材を使用可能である。テフロンAFフルオロポリマー(以下、単にフルオロポリマーと称する)の薄層が材料コストを最小化する。低屈折率(これが大開口数での光学波案内を創出しそれにより、水溶性サンプルに於てさえも高い光学的処理量を創出する)と200 nm以下の波長に対する優れた透過性とは、可視光/紫外線吸光度測定のための効率的な、軸方向発光式のフローセル構造を可能とする。前記フローセルの構造は、蛍光効率またはラマンスペクトル分析の効率を改善する。このフローセルは励起波長に於て軸方向に於て発光する。蛍光またはラマン偏移光はフローセル内を案内され、スペクトル分析のための強力な信号として両端部から出る。

【0005】

【実施例】 本発明を、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、毛細管液体クロマトグラフィー(LC)、そして毛細管電気泳動(CE)の如き分離コラムのための吸光フローセルを参照して説明する。しかしながら、同一の基本構造を流動或は静止サンプルを使用しての蛍光またはラマンスペクトル分析或は比色分析のために使用し得ることを理解されたい。本発明に従えば、チューブ状導管を含むフローセルが提供される。前記チューブ状導管は透明アモルファスフルオロポリマーから形成された内面を具備し、この内面の屈折率は可視光及び紫外線のスペクトル範囲に渡り水の屈折率よりも実質的に小さい。そうしたフルオロポリマーの例は、ナトリウムDラインでの屈折率が1.31であるテフロン(商標名)AF1600フルオロポリマーと、前記屈折率が1.29であるテフロン(商標名)AF2400フルオロポリマーである。この波長での水の屈折率は1.333である。紫外線波長に於ては水及びフルオロポリマーの屈折率は共に上昇するものの、水の屈折率の方がより高く維持される。

【0006】 1具体例では、フッ素処理した任意の幾つかの溶媒中のフルオロポリマーの溶液を導管に充填し、そして前記溶媒を減圧状態で徐々に蒸発させることにより、導管の内径部にフルオロポリマーがコーティングさ

れる。導管を前記フルオロポリマーのガラス移行温度（テフロン（商標名）AF2400フルオロポリマーでは240℃）以上に焼付けることにより、円滑で且つ透明なフィルムが前記内面に結着される。このコーティングは好ましくは、内側反射光に関連する消えやすい光波の有意部分が導管材料に到達しそこでの屈折、散乱或は吸収によって消失しないようにするために、少なくとも数波長分の厚さを有する。導管の端部に光ファイバーがシールされ、また導管の端部付近の壁にはサンプルを導入しそして除去するための小孔を貫く流れポートが設けられる。流れは光ファイバー及び導管の内径部間の環状空間を通して交互に導入され得る。光ファイバーに代えて光学的窓を使用可能であり、またこの光学的窓をシールするガスケット内の通路としての流体ポートを設け得る。

【0007】別態様の方法では溶解性材料から構成され円滑面を有するチューブがU字型に曲げ加工され、その直線部分が光セルとされそして2本の脚部が流体ポートに結合される。ここではチューブはその外面がフルオロポリマーでコーティングされ、そして強度を付与するためにエポキシ組成物の如き高温シール組成物内に包納される。光学的ポート及び流体ポートを組立上一体部分とするよう、コーティングに先立って光ファイバー及び毛細管が溶解性のチューブに突き合わされる。チューブのための、酸溶液の如き溶媒が毛細管の結合部分を通して送通されそれにより、溶解性のチューブが溶解され導管のフルオロポリマーから成る内面が出力用の各光ファイバー間で整列する状態に残される。アセンブリーをフルオロポリマーのガラス移行温度以上に加熱することが、導管基材への結合を高めると共に円滑な光学的表面を生み出すことが分かった。高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、毛細管液体クロマトグラフィー（LC）、そして毛細管電気泳動（CE）のためのフローセルの代表的内径は0.5から0.05mmの範囲である。フローセルの長さは数ミリから数センチへと変更可能である。水で充填され、可視光及び紫外線を通しての伝導性の優れたフローセルに1メートルに渡る長さの通路が組み込まれる。パッケージングの都合上、本発明の長い毛細管型のフローセルは、その曲げ曲率が機械的欠陥或は光学的曲げ損失をもたらすほどに小さく無い限り、湾曲させ或はコイル状に形成し得る。

#### 【0008】例 1

以下に、本発明の軸方向-発光式のフローセルの光-搬送能力を例示する。溶融シリカ製の光ファイバーに於ける、波長200nm以下で使用し得る代表的開口数（NA）は0.22である。”コア”が水でありそしてテフロンAF1600フルオロポリマーが”被服金属”である場合、波長589nmでの開口数は0.247であり、また”被服金属”がテフロンAF2400フルオロポリマーである場合の開口数は0.336であった。開

口数は光線案内構造部に受容された空気内における光線の半円錐角度の正弦である。かくして、水の屈折率を上昇させるための添加物を加えることなく、本発明のフローセルの光搬送能力は、代表的な紫外線-伝導用の光ファイバーのそれよりも高い。

【0009】使用に際し、フローセルは従来からの低無効容量手段（low-dead-volume means）によって分離コラムに接続される。フローセルに任意の所望の波長を通過可能とさせるよう、入口光ファイバーが回折格子モノクロメーターの出口スリットに位置決めされる。出口ファイバーが二段式光検出器の一方の段の前方に位置決めされる。光検出器の他方の段は測定を安定させるための参照用であり、別体の光ファイバーを介してモノクロメーターの出口スリットから光を直接受ける。以上、一例としてのシステムが説明された。レーザー源、光ファイバー或は光ダイオード配列型検出器の如き多くのその他部品を本発明のフォトセルと共に使用し得る。

【0010】図1及び2を参照するに、本発明の低屈折率フルオロポリマーの層12を具備するフォトセル10が示され、毛細管液体クロマトグラフィー或は毛細管電気泳動分離コラムの出口16に接続された流体入口セクション14と流体出口セクション18とを含んでいる。光源20からの光は入口光ファイバー22に入り、次いでフォトセル10の、サンプル流れ26が流動する穿孔24内部へと軸方向に差し向けられる。光は全反射によって液体26及び層12間の境界を案内され、検出器30によって測定されるべく出口光ファイバー28を通してフォトセル10を出る。セル胴部32が、流体入口セクション14及び流体出口セクション18とそして、入口光ファイバー22及び出口光ファイバー28のための機械的強度及びシールを提供する。

#### 【0011】

【発明の効果】断面積が小さく且つ光がその長手方向の軸線に沿って案内され且つ液体サンプルに拘束される通路の長い、改良された液体流れセルが提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う測光分析システムの側方断面図である。

【図2】図1を2-2で切断した断面図である。

#### 【符号の説明】

- 10 フォトセル
- 12 低屈折率フルオロポリマーの層
- 14 流体入口セクション
- 18 流体出口セクション
- 22 入口光ファイバー
- 24 穿孔24内部
- 26 サンプル流れ
- 28 出口光ファイバー
- 32 セル胴部

